

DERWENT- 1983-52360K

ACC-NO:

DERWENT- 198322

WEEK:

→ COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Coating of far-UV sensitive material by  
plasma polymerisation - on base surface by  
vapour of organic cpd. e.g. carboxylic  
acid (ester) ketone, (halo) (aromatic)  
hydrocarbon or epoxy Gp. contg. cpd.

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI LTD[HITA]

PRIORITY-DATA: 1981JP-0165760 (October 19, 1981)

PATENT-FAMILY:

→

| PUB-NO      | PUB-DATE        | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|-------------|-----------------|----------|-------|----------|
| JP 58066938 | AApril 21, 1983 | N/A      | 004   | N/A      |

INT-CL (IPC): G03C001/74, G03F007/16

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 58066938A

BASIC-ABSTRACT:

Forming coating of far-ultraviolet ray-sensitive material comprises polymerisation of the vapour of (A) organic cpds. on the surface of a base by a plasma polymerisation. Pref. (A) is (a) carboxylic acid, (b) carboxylic acid ester and/or (c) ketone. (A) is (d) aromatic hydrocarbon, (e) halogen-contg.

hydrocarbon and/or (f) epoxy gp-contg. cpd. Pref.  
(a) are, e.g. acetic acid, (meth)-acrylic acid, etc.  
(b) are e.g. vinyl acetate, methyl (meth)acrylate,  
vinyl acrylate, etc. (c) are, e.g., acetone, methyl  
vinyl ketone, phenyl vinyl ketone, methyl ethyl  
ketone, etc. (d) are e.g. benzene, styrene, toluene  
etc. (e) are e.g. chlorobutadiene, fluorobenzene,  
chlorostyrene, etc. (f) are e.g. epoxybutene,  
\* glycidyl (meth) acrylate etc. The polymerisation of  
(A) is carried out at a gas pressure of 0.01-10 Torr  
at an electric power of 100 W.

The method provides coating of far-UV sensitive  
organic polymer material possible to form positive  
or negative pattern by using plasma polymerisation.

**TITLE-** COATING ULTRAVIOLET SENSITIVE MATERIAL  
**TERMS:** PLASMA POLYMERISE BASE SURFACE VAPOUR  
ORGANIC COMPOUND CARBOXYLIC ACID ESTER  
KETONE HALO AROMATIC HYDROCARBON EPOXY  
GROUP CONTAIN COMPOUND

**ADDL-** HALO AROMATIC  
**INDEXING-**  
**TERMS:**

**DERWENT-CLASS:** A18 A28 A89 G06 P83 P84

**CPI-** A11-B05C; A12-L02E; G06-D04; G06-E04; G06-  
**CODES:** F03C;

**POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:**

|                 |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| <b>Key</b>      | 0029 | 0037 | 0207 | 0209 | 0210 | 0229 | 0230 | 0304 |
| <b>Serials:</b> | 0305 | 0339 | 0340 | 0409 | 0410 | 0416 | 0417 | 0493 |
|                 | 0494 | 3004 | 3046 | 3047 | 0500 | 0501 | 3011 | 3012 |
|                 | 3053 | 3054 | 0535 | 0536 | 0605 | 0606 | 0787 | 0788 |
|                 | 0982 | 0983 | 0996 | 0997 | 1107 | 1108 | 1170 | 1171 |

1282 1311 1504 1505 1510 1539 1540 1545  
1630 1631 1636 1872 1873 1878 1879 1880  
1885 1900 1901 1906 1907 1908 1913 2081  
3209 2104 3210 2160 3212 2432 2718 2805

**Multipunch** 013 03- 034 04& 055 056 062 063 064 066  
**Codes:** 067 074 075 076 077 080 081 082 085 094  
095 097 117 124 130 133 153 157 16- 179  
183 225 226 336 344 347 37- 431 438 467  
477 524 59& 658 679 681 688 720

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** C1983-050919

**Non-CPI Secondary Accession Numbers:** N1983-094495

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—66938

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和58年(1983)4月21日

G 03 C 1/74

7267—2H

1/72

7267—2H

G 03 F 7/16

7267—2H

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 遠紫外光感応材料被膜の形成方法

式会社日立製作所生産技術研究  
所内

⑯ 特 願 昭56—165760

⑰ 発 明 者 本田好範

⑱ 出 願 昭56(1981)10月19日

横浜市戸塚区吉田町292番地株  
式会社日立製作所生産技術研究  
所内

⑲ 発 明 者 小角雄一

横浜市戸塚区吉田町292番地株  
式会社日立製作所生産技術研究  
所内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5  
番1号

㉑ 発 明 者 鬼頭諒

横浜市戸塚区吉田町292番地株

㉒ 代 理 人 弁理士 薄田利幸

明 細 書

1 発明の名称

遠紫外光感応材料被膜の形成方法

2 特許請求の範囲

1 有機化合物の蒸気をプラズマ重合法により  
基板表面に重合付着させることを特徴とする  
遠紫外光感応材料被膜の形成方法。

2 有機化合物が、カルボン酸、カルボン酸エ  
ステル、ケトンのうち少なくとも一種類の化  
合物であることを特徴とする特許請求の範囲  
第一項記載の遠紫外光感応材料被膜の形成方  
法。

3 有機化合物が、芳香族炭化水素、含ハロゲ  
ン炭化水素、エポキシ基を有する化合物のう  
ち少なくとも一種類の化合物であることを特  
徴とする特許請求の範囲第一項記載の遠紫外  
光感応材料被膜の形成方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、微細なパターンの形成に用いる遠  
紫外光感応材料被膜の形成方法に関する。

光に感応し、未露光部と露光部で各種溶剤に  
対する溶解性に差を生ずる材料は微細加工用レ  
ジスト被膜などの用途に適するものである。従  
来のレジスト被膜形成にはレジスト材料の合成、  
精製、スピンナー塗布、プレベーク等多くの複  
雑な工程を要し、かつ多量の溶剤を用いる。ま  
た上記工程におけるピンホールの発生や異物の  
混入がリソグラフィ工程の歩留り低下の原因  
となっている。

レジスト被膜には通常有機高分子の薄膜が用  
いられているが、この高分子薄膜を溶剤を使わ  
ず乾式で形成する方法にプラズマ重合法があり  
これは公知の技術である。上記プラズマ重合法  
をレジスト被膜形成に応用する場合、次のよう  
な利点がある。

- (1) ピンホールのない薄膜が形成できる。
- (2) 膜厚の均一性が優れている。
- (3) 溶剤を使わないため、省資源に役立つ。
- (4) プレベーク、ポストベークの工程を省略  
できる。

プラズマ重合法は有機単量体蒸気を直流または交流の電界により生ずるプラズマ状態の分團気の中で重合させ、有機高分子を得る手法であるが、この手法で生成する有機高分子は多くの架橋結合を含む三次元架橋構造をもったものになりやすい。

プラズマ重合法によりレジスト被膜を形成し高エネルギー電子線照射により上記三次元架橋構造を切断し、溶剤に可溶ならしめることによりホジ形パターンを得たことが報告されているが、感度の点で実用レベルにはない。また電子線を用いる場合には1 $\mu$ m以下の微細パターンが形成可能であるが描画に長時間を要するので大量生産には適用することができない。大量生産には一括露光が可能で露光源が安価である紫外光や遠紫外光を用いたフォトリソグラフィ技術が適しており、これらの光に感応する有機高分子材料被膜がプラズマ重合法で形成できれば、フォトリソグラフィ技術における信頼性の向上、省資源、工程の省略が可能になる。しかしプラ

ズマ重合においてはプラズマ放電中に多量の紫外光、遠紫外光が発生し、この光によって高分子材料被膜が変質したり、単量体とプラズマ中の電子およびイオンとの反応によって光に感応する官能基が分解脱離しやすいため、紫外光、遠紫外光に感応する高分子材料をプラズマ重合によって形成することは不可能と考えられてきた。我々は単量体の種類、流量、圧力、電力の大きさ、基板温度等の条件を適当に選定することにより遠紫外光に感応する材料被膜をプラズマ重合法で形成できることを見出した。

ここで述べる紫外光とは、波長が300~450 nmの、遠紫外光とは波長が200~300 nmの光である。

本発明の目的は上記の利点を持つプラズマ重合法により遠紫外光に感応し、ホジ形あるいはネガ形のパターンを形成し得る有機高分子材料被膜を提供することにある。

プラズマ重合で遠紫外光に感応する高分子材料を得るには遠紫外光に感ずる基を含む単量体

を用いることが必要である。

本発明に用いるホジ形パターンを与える単量体としては、例えば以下のようなものがある。

- (1) 酢酸、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボン酸類。
- (2) 酢酸ビニル、メチルアクリレート、ビニルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどのカルボン酸エステル類。
- (3) アセトン、メチルエチルケトン、メチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン、フェニルビニルケトン、フェニルイソプロペニルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類。
- (4) ブテン-1-スルホン、スルホン化スチレンなどの含イオウ化合物。

これらと他の有機化合物との混合ガスを用いてもよい。一方ネガ形のパターンを与える単量体としては、例えば以下のようなものがある。

- (1) ベンゼン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレ

ン、トルエン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素。

- (2) クロロブタジエン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、フロロベンゼン、クロロステレン、クロロメチルスチレン、ジクロロステレン、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、ジブロモエチレンなどの含ハロゲン炭化水素およびその他の含ハロゲン化合物。
- (3) エポキシブテン、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどエポキシ化合物。

上記単量体を用い、遠紫外光に感応し得る高分子薄膜を得るためにはプラズマ重合により単量体に含まれる遠紫外感応部位が分解されないような重合条件を選択する必要がある。単量体の分解は単量体の流量、圧力が小さく、電力が大きい程促進される。一方電力が小さすぎると高分子生成速度が小さくなり、所定の膜厚を得るために時間がかかること、また放電が不安定

になるなどの問題が生ずる。本発明の目的を達成するための重合条件は用いる単量体の種類によって少しずつ異なるが、上記単量体の大部分に対しては通常ガス圧 0.01~10 Torr、電力 1~100 W の範囲が過ばれる。またプラズマ中に単量体以外の不活性ガス、たとえばアルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、窒素等を共存させることは単量体の分解をおさえ放電を安定化させるのに効果がある。

プラズマ重合は以下のようにして行なった。すなわち図に示したような反応器を用い、基板 2 として 3.5 インチシリコンウェハを設置して反応器内を  $10^{-4}$  Torr 以下の真空度に排気した後所定の単量体蒸気を導入口 3 より流入させた。反応器内の圧力は放電が安定に起こるように 0.01~10 Torr の範囲の一定圧に保った。しかる後 13.56 MHz の高周波電力を印加し、放電を開始せしめた。数分~30分程度プラズマ状態を保持することにより 0.2~1  $\mu$ m の膜厚の高分子薄膜が基板上に形成された。

#### 実施例 2

クロロメチルスチレンを単量体とし、圧力 0.05 Torr、電力 1.5 W、基板温度 30℃ で 10 分間重合を行ない、膜厚 1  $\mu$ m の重合膜を得た。この膜はキシレン、トルエンに対し可溶であるが、遠紫外線照射により露光部が不溶化し、キシレンによる現像の後ネガ形のパターンが得られた。このときの感度は 200 mJ/cm<sup>2</sup> であった。これは前記ポリメチルメタクリレートの 90 倍程度である。

上記のごとく圧力、電力、基板温度等を制御することによりプラズマ重合法によって感度のよいポジあるいはネガ形の遠紫外線感光材料が形成できた。このことと前記したプラズマ重合法の利点とを考え合わせると本発明は微細パターン形成技術やリソグラフィ工程の簡略化に大きな効果をもたらすものと言える。

#### 4 図面の簡単な説明

図は本発明に用いられるプラズマ重合装置の例を示す。

#### 実施例 1

特開昭 58-66938 (3)

メチルイソプロピルケトン(1)を単量体とし、圧力 0.15 Torr、電力 80 W、基板温度 80℃ で重合を行なった結果 30 分間で 0.7  $\mu$ m の重合膜を得た。この薄膜に遠紫外線を照射し、メチルイソプロピルケトンで現像することによりポジ形パターンが得られた。このときの感度は 1.2 J/cm<sup>2</sup> であった。これは通常の方法で重合したポリメチルメタクリレートの 15 倍程度の感度である。圧力を 0.1 Torr 以下とした場合、電力を 120 W 以上とした場合、および基板温度を 150℃ 以上とした場合はいかなる溶剤にも不溶となり、かつ遠紫外線に対しても感応しなかった。また、前記条件より、(1) 圧力を高くする、(2) 電力を小さくする、(3) 基板温度を下げる、のいずれの場合もパターン形成は可能であったが感度が若干低下した。これらの条件では分子量が小さくメチルイソプロピルケトンには未露光部も溶解してしまうため現像溶媒としてはイソプロピルアルコールを用いた。

- 1 … 反応容器
- 2 … 基板
- 3 … ガス導入口
- 4 … 高周波電源
- 5 … 排気口
- 6 … 電極

代理人弁理士 薄 田 利 幸

